ÜBER
TETRAMIDODERIVATE
DES
BENZOLS.

INAUGURAL-DISSERTATION
ZUR
ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE
VORGELEGT DER
HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT
DER
UNIVERSITÄT BASEL
VON

EDUARD HAGENBACH
AUS BASEL.

BASEL
BUCHDRUCKEREI EMIL BIRKHÄUSER.
1888.

ÜBER
TETRAMIDODERIVATE
DES
BENZOLS.

INAUGURAL-DISSERTATION
ZUR
ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE
VORGELEGT DER
HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT
DER
UNIVERSITÄT BASEL
VON

EDUARD HAGENBACH
AUS BASEL.

BASEL
BUCHDRUCKEREI EMIL BIRKHÄUSER.
1888.

Meinem hochverehrten Lehrer

HERRN PROFESSOR DR. RUDOLF NIETZKI

in Hochachtung und Dankbarkeit

gewidmet.

Ein Theil der vorliegenden Arbeit wurde bereits in den Berichten der Deutschen Chem. Gesellschaft publicirt und zwar Jahrgang XX. Heft 3 und Jahrgang XX. Heft 12.

Es möge mir an dieser Stelle gestattet sein, meinen verehrten Lehrern, Herrn Professor Piccard für das rege Interesse, mit dem er die Arbeit verfolgte, und Herrn Professor Nietzki für den bewährten Rath, den er mir während meiner Studien stets ertheilt hat, den verbindlichsten Dank auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548826_0070

Einleitung.

Ersetzen wir Wasserstoffatome eines Kohlenwasserstoffes durch den einwerthigen Rest des Ammoniaks, die Amidogruppe (NH_2), so gelangen wir zu einer Klasse von Körpern, welche in der Chemie unter dem Namen der Amine bekannt sind.

Je nach der Anzahl der vorhandenen Amidogruppen theilen wir die Amine ein in: *Monamine, Diamine* und *Triamine.*

Der gewöhnliche Weg zur Einführung des Ammoniakrestes in die Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe ist der, dass man durch geeignete Behandlung derselben mit Salpetersäure die Nitrogruppe (NO_2) in den Benzolkern einführt und diese durch nascirenden Wasserstoff in die Amidogruppe umwandelt.

Diese Bildungsweise kann durch folgende Formel ausgedrückt werden:

a. $C_6 H_6 + NO_3 H = C_6 H_5 . NO_2 + H_2 O.$

b. $C_6 H_5 . NO_2 + 3 H_2 = C_6 H_5 . NH_2 + 2 H_2 O.$

Die *Monamine* sind schon seit dem Jahre 1826 bekannt, indem ihr Hauptrepräsentant, das Anilin, in jenem Jahre von Unverdorben bei der Destillation des Indigos entdeckt wurde.

Das erste dargestellte *Diamin* ist das Meta-Phenylendiamin, welches Zinin im Jahre 1844 durch Reduction des Dinitrobenzols in nicht völlig reinem Zustande erhielt; es gelang alsdann A. W. Hofmann dieses Diamin rein zu gewinnen, indem er Dinitrobenzol mit Eisen und Essigsäure reduzirte.

In dem gleichen Jahre entdeckte Hofmann[1]) noch ein zweites Diamin, nämlich das Toluylendiamin, und zeigte, dass dasselbe durch Reduction von Dinitrotoluol entsteht. —

Bald nach der Darstellung des Toluylendiamins wurde auch die Klasse der *Triamine* aufgestellt.

Lautemann[2]) behandelte die Pikrinsäure mit Jodphosphor und gelangte zu einem Triamidokörper, den er irrthümlicher Weise für Triamidobenzol hielt, bis dann Heintzel[3]) nachwies, dass das Reductionsprodukt der Pikrinsäure nicht Triamidobenzol sondern Triamidophenol sei.

Triamidoderivate des Benzols wurden erst einige Zeit später von Salkowsky dargestellt; durch Destillation der Triamidobenzoësäure gelangte er zu dem benachbarten Triamidobenzol, und durch Reduction des Dinitranilins zu dem unsymmetrischen Triamidobenzol.

Die dritte mögliche Modification, das symmetrische Triamidobenzol, soll Hepp durch Reduction des von ihm zuerst dargestellten Trinitrobenzols erhalten haben, doch ist dasselbe bis jetzt noch nirgends näher beschrieben.

Endlich sind auch noch einige wenige Kohlenstoffverbindungen, in welchen vier Wasserstoffatome durch Amidogruppen ersetzt sind, bekannt, doch ist eine solche vierfache Substitution bis jetzt blos bei solchen Kohlenstoffverbindungen möglich gewesen, welche mehr als einen Benzolkern enthalten. Solche vierfach amidirte Kohlenstoffverbindungen sind: das Tetramidonaphtalin von Lautemann[4]), durch Reduction des Tetranitronaphtalin erhalten, und das Tetramidochrysazin von Schunck[5]) durch Reduction des Tetranitrochrysazin (Chrysamminsäure) dargestellt.

Für die Darstellung der mehrfach amidirten Kohlenstoffverbindungen — d. h. der Diamine und Triamine — kennen wir zwei Wege.

---

[1]) Jahresberichte über Fortschritte der Chemie 1861, 513.
[2]) Annalen der Chemie 125, 1.
[3]) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 1, 111.
[4]) Bulletin de la société chimique de Paris 3, 267.
[5]) Annalen der Chemie 65, 242.

I. Durch geeignete Behandlung der Kohlenwasserstoffe führt man *direct* zwei oder drei Nitrogruppen in den Benzolkern ein und wandelt die Nitrogruppen durch Reduction in die Amidogruppen um.

II. Man führt die Nitrogruppen *stufenweise* in den Benzolkern ein, indem man Amine weiter nitrirt und die auf diese Weise erhaltenen Nitroamidokörper einer partiellen oder vollständigen Reduction unterwirft. —

Es möge zunächst auf die erstere der beiden Darstellungsweisen kurz eingegangen werden. In den meisten Fällen gelingt es ziemlich leicht, ein oder zwei Wasserstoffatome im Benzolkern durch Nitrogruppen zu ersetzen, während die Einführung von drei Nitrogruppen schon mehr Schwierigkeit bietet.

Das weitaus älteste Trinitroderivat ist das schon oben erwähnte Trinitrophenol, die Pikrinsäure. Ein weiteres Trinitroderivat, welches durch directe Behandlung des Kohlenwasserstoffes mit Salpetersäure erhalten werden konnte, kennen wir im Trinitrotoluol. Willbrand[1]) erhielt diesen Körper durch mehrtägiges gelindes Kochen von Toluol mit rauchender Salpetersäure und Ausfällen des gebildeten Nitroproductes mit Wasser.

Auch vom Benzol, bei welchem die Wasserstoffatome nicht so leicht ersetzt werden, wie im Toluol, gelang es, ein Trinitroderivat[2]) darzustellen.

Es war *Zinin*, welcher im Jahre 1842 die Reduction der Nitrokörper zu Amidokörpern entdeckte, und zwar bediente er sich des Schwefelammoniums als Reductionsmittel; dieses Verfahren diente Anfangs hauptsächlich zur Darstellung des Anilins aus Nitrobenzol.

Von den vielen in der nächstfolgenden Zeit angewandten Reductionsmitteln mögen bloss folgende Erwähnung finden:

Hofmann wandte Zink und Salzsäure zur Reduction an, Béchamp bewirkte dieselbe mittelst eines Gemisches von Eisen-

---

[1]) Annalen der Chemie 128, 178.

[2]) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 9, 403.

feile und Essigsäure, und Roussin bediente sich eines Gemisches von Zinn und Salzsäure.

Diese Reductionsmittel wirken jedoch nicht alle in gleicher Weise, indem einige bei Einwirkung auf Dinitro- und Trinitrokörper nur eine Nitrogruppe, in die Amidogruppe umwandeln, während andere die Reduction vollständig zu Ende führen.

Die Reduction mit Schwefelammonium in alkoholischer Lösung lässt mit Leichtigkeit die Zwischenproducte erhalten, während Zinn und Salzsäure in der Regel eine vollständige Reduction bewirken.

Mit Hilfe dieser ersten Methode zur Einführung von Amidogruppen in den Benzolkern kann man mit Leichtigkeit zu Monaminen und Diaminen gelangen, ebenso wird die Darstellung einiger Triamine ermöglicht. Was die Zwischenproducte — d. h. die Nitroamidokörper — anbelangt, welche nach diesem ersteren Verfahren entstehen können, so ist es klar, dass im günstigsten Falle die Summe der in einem Benzolkern eingeführten Nitro- und Amidogruppen drei betragen kann. — Ein sehr wesentlicher Punkt, worin sich diese beiden Wege zur Darstellung der Amine unterscheiden, ist der, dass der erste zu anderen Modificationen führt wie der zweite. Beim Behandeln der Kohlenwasserstoffe mit Salpetersäure entsteht jeweilen *eine* isomere Modification in vorwiegender Menge, und die Erfahrung hat gelehrt, dass im Benzolkern eine zweite Nitrogruppe zu einer ersten immer die Metastellung einnimmt.

Wird hingegen eine Nitrogruppe in den Benzolkern eingeführt, in welchem sich bereits eine Amidogruppe befindet, so stellt sie sich zu dieser in Parastellung, und falls diese besetzt ist in Orthostellung. So entsteht z. B. durch Behandeln des Benzols mit rauchender Salpetersäure in vorwiegender Menge Metadinitrobenzol neben geringen Quantitäten von Ortho- und Paradinitrobenzol und durch Reduction erhält man somit hauptsächlich Metaphenylendiamin, während das Paraphenylendiamin aus Paranitranilin dargestellt werden muss.

Die zweite Darstellungsweise der Amine, welche wir A. W. Hofmann verdanken, ermöglicht auch zu Zwischenproducten

zu gelangen, bei welchen die Summe der in einem Benzolkern enthaltenen Nitro- und Amidogruppen grösser als drei sein kann — d. h. Diamidodinitro-, Nitrotriamido- und Amidotrinitrokörper darzustellen.

Da jedoch die Amidoderivate als solche sich nicht leicht mit Salpetersäure behandeln lassen, ohne dabei oxydirt zu werden, so kam Hofmann auf den glücklichen Gedanken, dieselben zuerst zu acetyliren, wodurch sie gegen oxydirende Einflüsse weit resistenter gemacht werden, so dass sie dann leicht nitrirt werden können.

Auf diesem Wege stellte Hofmann[1]) zuerst das Nitroamidobenzol dar, indem er Anilin acetylirte und das gebildete Acetanilid in rauchende Salpetersäure eintrug.

Wenn es auch bis dahin noch nicht gelungen war, vier Amidogruppen in den Benzolkern einzuführen, so wurden dennoch mehrere Nitroamidokörper dargestellt, welche zu einem Tetramidobenzol führen mussten, wenn es gelänge, dieselben auf geeignete Weise zu reduziren. Solche Körper sind das Trinitroanilin und die Dinitrophenylendiamine. Norton und Elliot[2]) beschreiben ein Dinitrophenylendiamin, welches sie durch Reduction des Pikramids mit Schwefelammonium in alkoholischer Lösung erhielten; Versuche, diesen Körper weiter zu reduziren, wollten diesen beiden Chemikern nicht gelingen. Biedermann und Ledoux[3]) geben an, ein anderes Dinitrophenylendiamin erhalten zu haben durch Erhitzen von Dinitrodiacetylparaphenylendiamin mit alkoholischem Ammoniak auf 150°. — Von einem Versuche, diesen Körper weiter zu reduziren, erwähnen Biedermann und Ledoux nichts. —

In vorliegender Arbeit stellte ich mir, auf Anregung von Herrn Professor Nietzki, die Aufgabe, ausgehend von Dinitrodiamidoverbindungen den lang vergeblich gesuchten Weg zu finden, welcher zu den noch unbekannten Tetramidoderivaten des Benzols führt. —

---

[1]) Jahresberichte über Fortschritte der Chemie 1860, 349.
[2]) Berichte der chemischen Gesellschaft 11, 327.
[3]) Berichte 7, 1532.

I.

Diaethenyltetramidobenzol.

Das von Biedermann[1]) erhaltene Diacetylderivat des Paraphenylendiamins wählte ich zunächst als Ausgangsmaterial für meine Untersuchungen.

Durch mehrfach angestellte Versuche stellte sich folgendes Verfahren zur Darstellung des Dinitroderivates als zweckmässig heraus:

1 Theil Diacetylderivat wird in 5 Theile rauchende Salpetersäure vom Spez. Gewicht 1,5 unter Eiskühlung eingetragen; nach beendetem Eintragen lässt man die Temperatur auf + 15° C steigen und giesst dann auf Eis aus, um den Nitrokörper auszufällen.

Es lässt sich unter dem Mikroskop leicht erkennen, ob das Diacetylderivat vollständig in Dinitroderivat umgewandelt ist, oder ob sich auch Mononitroderivat gebildet hat, indem ersteres kleine strahlige Aggregate bildet, während letzteres in dünnen Nadeln anschiesst.

Der Mononitrokörper unterscheidet sich von dem Dinitrokörper wesentlich durch seine Leichtlöslichkeit in Alkohol.

Durch Abwaschen mit Alkohol kann das in der Regel in kleiner Menge gebildete Mononitroderivat leicht entfernt werden. —

Krystallisirt man das *Dinitrodiacetyl-p-Phenylendiamin* wiederholt aus Eisessig um, so wird es in reinem Zustande erhalten, und die von mir gefundenen Eigenschaften dieses Körpers stimmen mit den von Biedermann und Ledoux angegebenen überein.

Anstatt das Dinitrodiacetyl-p-Phenylendiamin nach den Angaben der genannten Chemiker mit alkoholischem Ammoniak

[1]) Berichte 7, 1513.

im geschlossenen Rohr zu erhitzen, versuchten wir, die Acetylgruppen nach einem gegenwärtig vielfach angewandten Verfahren abzuspalten: durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure.

Das Dinitrodiacetylderivat wurde in einem Kolben mit einem Gemisch von zwei Volum Schwefelsäure und einem Volum Wasser übergossen und auf 100° C erhitzt.

Die eintretende Gasentwicklung liess jedoch sogleich erkennen, dass der Nitrokörper eine weitere Zersetzung erleidet, und es konnte durch Ausfällen mit Wasser bloss ein brauner Körper erhalten werden, der in allen Lösungsmitteln unlöslich war.

Wurde der Schwefelsäuregehalt des Gemisches vermindert, so erlitt der Nitrokörper gar keine Umänderung.

Da die Abspaltung der Acetylgruppen nicht gelingen wollte, so unterzog ich das Dinitrodiacetyl-p-Phenylendiamin als solches einer Reduction. Die Erfahrung hat gelehrt, dass Zinn und Salzsäure bei der Reduction oft zu heftig einwirken und leicht zu gechlorten Producten führen; aus diesem Grunde trägt man besser den Körper allmählich in ein Gemisch von Salzsäure und Zinnchlorür ein, in welchem sich etwas metallisches Zinn befindet.

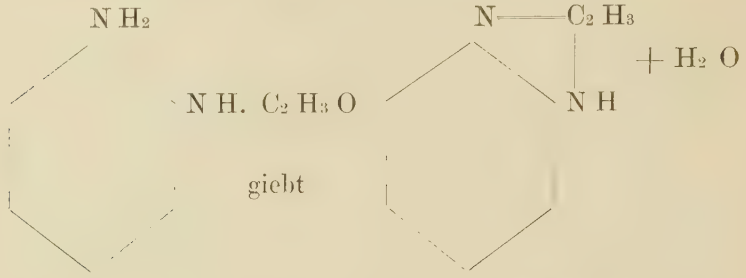
Der Nitrokörper löst sich in diesem Reductionsgemisch unter Wärmeentwicklung auf, und durch Einleiten von Salzsäuregas in die klare Lösung wird ein in schönen Blättchen krystallisirendes Zinnchloriddoppelsalz ausgefällt.

Durch Entzinnen der wässerigen Lösung des Doppelsalzes mittelst Schwefelwasserstoff und nachherigem Eindampfen erhielt man das farblose Chlorhydrat.

Die grosse Beständigkeit dieses Salzes gegen oxydirende Einflüsse liessen gleich erkennen, dass man nicht das Chlorhydrat eines Tetramidobenzols vor sich haben konnte, sondern, wie die Analyse lehrte, eine Anhydrobase.

Die *Acetanhydrobasen* oder *Aethenylbasen* leiten sich derart von den acetylirten Aminen ab, dass das Sauerstoffatom der Acetylgruppe ($C_2 H_3 O$) mit zwei Wasserstoffatomen der Amidogruppe als Wasser sich abspaltet, und das zurückbleibende Radical Aethenyl ($C_2 H_3$) die beiden Stickstoffatome

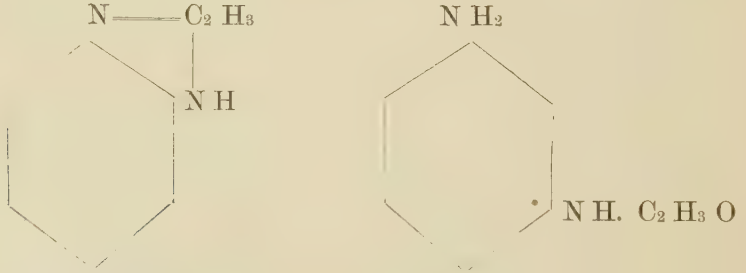
zusammenhält. Man rechnet derartige Körper in die Klasse der Anhydrobasen oder Amidine.



Der erste Repräsentant dieser Körperklasse wurde von Hofmann durch Einwirkung Wasser entziehender Mittel auf Acetanilid dargestellt; diese Aethenylbase, das Aethenyldiphenylamidin $C H_3 C \begin{cases} N. C_6 H_5 \\ N H. C_6 H_5 \end{cases}$ ist jedoch so constituirt, dass die Aethenylgruppe zwei Stickstoffatome zusammenkettet, welche zwei verschiedenen Benzolkernen angehören.

Hobrecker[1]) erhielt dann etwas später eine Aethenylbase, das Aethenyltoluylenamidin, bei welcher die durch das Radical Aethenyl zusammengehalten Stickstoffatome sich in dem gleichen Benzolkern befinden.

Durch zahlreiche Untersuchungen von Ladenburg[2]) und Hübner[3]) wurde festgestellt, dass die Aethenylgruppe bloss zwei solche Stickstoffatome binden kann, die zu einander in Orthostellung stehen.



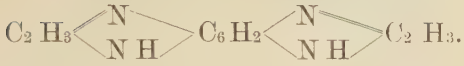
Orthostellung:
giebt Anhydrobase.

Metastellung:
giebt *keine* Anhydrobase.

---

[1]) Berichte 5, 920. [2]) Berichte 8, 677 u. 12, 954. [3]) Annalen der Chemie 209, 353, u. 210, 576.

Diaethenyltetramidobenzol.



Setzt man zu einer warmen concentrirten Lösung des Chlorhydrates oder Sulfates Ammoniak, so krystallisirt die Base beim Erkalten in ziemlich langen farblosen Nadeln aus.

In heissem Wasser ist der Körper leicht löslich, ebenso in Alkohol, beinahe unlöslich hingegen in Aether. — Der Schmelzpunkt liegt bei 210°. — Analog verschiedenen anderen Aethenylbasen enthält die Verbindung ein Wassermolekül.

Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Wasser erhielt ich die Anhydrobase in völlig reinem Zustande, und die Analysen führten zu der Formel:

$$C_{10}\,H_{10}\,N_4 + H_2\,O.$$

I. 0,2366 gr. Substanz ergaben 0,5091 gr. Kohlensäure und 0,1200 gr. Wasser.

II. 0,2790 gr. Substanz ergaben 0,6022 gr. Kohlensäure und 0,1435 gr. Wasser.

	Berechnet.	Gefunden.	
		I	II
C.	58.82	58.49	58.85 %
H.	5.88	5.65	5.72 %

Wie die Salze, so zeichnet sich auch die Base durch grosse Beständigkeit aus.

An der Luft färbt sie sich nicht im Geringsten und wird von oxydirenden Reagentien wie Eisenchlorid und gewöhnlicher Salpetersäure nicht angegriffen. Auch beim Versetzen mit Chromsäurelösung macht sich keine Oxydation bemerkbar, sondern es entsteht ein krystallinisches Chromat. —

Zinnchloriddoppelsalz.

Leitet man in die klare Lösung des reduzirten Dinitrodiacetyl-p-Phenylendiamin Salzsäuregas ein, so scheidet sich dieses Salz in schönen krystallinischen Blättchen aus, die in

Wasser sehr leicht löslich sind. Es enthält ebenfalls ein Wassermolekül und entspricht der Formel

$$C_{10}\,H_{10}\,N_4\,(Cl\,H)_2.\,Sn\,Cl_4. + H_2\,O.$$

	Berechnet.	Gefunden.
Cl	39.64	39.90 %.
Sn	19.9	19.5 %.

Chlorhydrat.

$$C_{10}\,H_{10}\,N_4\,(Cl\,H)_2 + H_2\,O.$$

Wird die wässerige Lösung des Zinnchloriddoppelsalzes durch Einleiten von Schwefelwasserstoff entzinnt, so erhält man das salzsaure Salz bloss durch Eindampfen der wässerigen Lösung, während es durch Salzsäure nicht mehr ausgefällt wird.

In Wasser ist das Chlorhydrat ausserordentlich leicht löslich und kann desshalb nicht durch Umkrystallisiren gereinigt werden. Um es analysenrein zu erhalten, wird es am besten mit Alkohol abgewaschen.

Die bei 140° getrocknete Substanz gab folgende analytische Zahlen.

I. 0,3125 gr. Substanz lieferten 0,5034 gr. Kohlensäure und 0,1436 gr. Wasser.

II. Bei der Chlorbestimmung gaben 0,1608 gr. Substanz 0,1677 gr. Chlorsilber.

	Berechnet.	Gefunden.	
für $C_{10}\,H_{10}\,N_4\,(ClH)_2 + H_2\,O.$		I	II
C.	43,31	43,90	—
H	5,05	5,10	—
Cl	25,63	—	25,74 %.

Sulfat.

$$C_{10}\,H_{10}\,N_4.\,H_2\,SO_4 + H_2\,O.$$

Dampft man das Chlorhydrat mit der berechneten Menge Schwefelsäure ein, so kann das Sulfat durch Versetzen des in Wasser gelösten Rückstandes mit Alkohol ausgefällt werden.

In heissem Wasser ist es leicht löslich und krystallisirt beim Erkalten in feinen farblosen Nadeln aus.

Die oben angegebene Formel wurde durch die Analysen bestätigt.

0,2776 gr. Substanz lieferten 0,4072 gr. Kohlensäure und 0,1130 gr. Wasser.

	Berechnet.	Gefunden.
C.	39,73	40,00 %.
H.	4,66	4,51 %.

Ferner ergaben 0,2872 gr. Substanz bei einem Barometerstand von 742 mm und bei einer Temperatur von 23,0° C ein Volum von 48,5 cbcm. Stickstoff.

	Berechnet.	Gefunden.
N.	18,54.	19,00 %.

Eine Schwefelsäurebestimmung ergab folgendes Resultat: 0,4283 gr. Substanz lieferten 0,3455 gr. Schwefelsauren Baryt.

	Berechnet.	Gefunden.
$H_2 SO_4$.	32,45.	32,21 %.

Das Platindoppelsalz

wird erhalten, indem man eine kalte Lösung des Chlorhydrates mit Platinchlorid versetzt; das Salz scheidet sich sofort in langen goldgelben Nadeln aus, welche in Wasser sehr wenig löslich sind.

Das bei 100° getrocknete Platindoppelsalz enthält drei Moleküle Wasser und entspricht der Formel:

$$C_{10} H_{10} N_4 (Cl H)_2 . Pt Cl_4 + 3 H_2 O.$$

	Berechnet.	Gefunden.
Pt.	30,10	29,94 %.

Beim Erhitzen auf 130° entweichen zwei Moleküle Wasser, und es bleibt blos das eine charakteristische Molekül zurück, welches auch bei noch höherer Temperatur nicht auszutreiben ist.

Die Platinbestimmungen stimmen auf die Formel:

$C_{10}\ H_{10}\ N_4\ (Cl\ H)_2\ Pt\ Cl_4 + H_2\ O.$

	Berechnet.	Gefunden. I.	II.	III.	
Pt.	31,64	31,23	31,26	31,37	%

Das Pikrat

kann erhalten werden, wenn man eine wässerige Lösung des Chlorhydrates mit einer wässerigen Lösung von Pikrinsäure versetzt; es krystallisirt in gelben Nadeln, die in Wasser sozusagen unlöslich sind. —

Abweichend von den anderen Salzen des Diaethenyltetramidobenzols enthält es kein Wassermolekül. Die Elementaranalyse führte zu der Formel:

$C_{10}\ H_{10}\ N_4.\ 2\ (C_6\ H_2\ (N\ O_2)_3.\ O\ H)$

I. 0,2290 gr. Substanz lieferten 0,3950 gr. Kohlensäure und 0,070 gr. Wasser.

II. 0,2450 gr. Substanz lieferten 0,4533 gr. Kohlensäure und 0,0966 gr. Wasser.

	Berechnet.	Gefunden. I.	II.	
C.	40,12	40,41	40,15	%
H.	2,32	2,90	2,86	%

Es schien nun sehr verlockend, aus dem Diaethenyltetramidobenzol durch Abspalten der beiden Aethenylgruppen zu dem Tetramidobenzol zu gelangen. Zu diesem Zwecke erhitzten wir die Anhydrobase mit Salzsäure auf 300°, ohne jedoch zu dem gewünschten Ziele zu gelangen; sogar ein Behandeln mit ziemlich concentrirter siedender Schwefelsäure hatte keineswegs den gewünschten Erfolg und griff den Körper nicht merklich an.

Kurz, alle Versuche, die Abspaltung der Aethenylgruppen zu bewerkstelligen, scheiterten an der überaus grossen Beständigkeit des Diaethenyltetramidobenzols.

Mononitrodiaethenyltetramidobenzol.

$C_{10} H_9 (N O_2) N_4 + {}^1/_2 H_2 O$.

Auch von Salpetersäure wird die Diaethenylbase nur allmählich angegriffen, und erst nach mehrfach vergeblich angestellten Versuchen gelang es, ein Nitroderivat darzustellen.

Man verfährt am zweckmässigsten folgendermassen:

1 Theil des Sulfates wird in 5 Theile rauchende Salpetersäure vom Spez. Gewicht 1,5 eingetragen und bei Zimmertemperatur wenigstens zwölf Stunden stehen gelassen. Hierauf giesst man auf Eiswasser und neutralisirt mit Ammoniak, wobei ein Erwärmen möglichst zu vermeiden ist. Nach dem Zusatz von Ammoniak färbt sich die Flüssigkeit dunkelroth, und nach einiger Zeit kristallisirt das Nitroderivat in schönen orangerothen Nadeln aus.

Der Schmelzpunkt liegt bei 270° C. —

Wie die Ursubstanz, so enthält auch das Nitroderivat Wasser, hingegen bloss ein halbes Molekül.

I. 0,2046 gr. Substanz gaben 0,3745 gr. Kohlensäure und 0,0897 gr. Wasser.

II. 0,2450 gr. Substanz gaben 0,4533 gr. Kohlensäure und 0,0966 gr. Wasser.

	Berechnet.	Gefunden.	
für: $C_{10} H_9 (N O_2) N_4 + {}^1/_2 H_2 O$		I.	II.
C.	50,00	49,90	50,44 %
H.	4,17	4,87	4,37 %

Die Stickstoffbestimmung ergab folgendes Resultat:

0,1816 gr. Substanz gaben bei einem Barometerstand von 738 mm und bei einer Temperatur von 18,8° C 46,3 cbcm. Stickstoff:

Berechnet.	Gefunden.
N. 29,16	28,87 %

Der Körper hat basische Eigenschaften und bildet gelbe gut krystallisirte Salze, die jedoch nicht sehr beständig sind. —

Das Platindoppelsalz

fällt in schönen blass gelben Nadeln aus beim Versetzen einer wässerigen Lösung des Chlorhydrates mit Plantinchlorid; es hat die Zusammensetzung:

$$C_{10}\,H_9\,(N\,O_2)\,N_4\,(Cl\,H)_2.\,Pt\,Cl_4 + {}^1/_2\,H_2\,O.$$

	Berechnet.	Gefunden.
Pt.	30,10	29,95 %.

Es ist klar, dass nun sofort der Versuch gemacht wurde, durch Reduction dieses Nitrokörpers zu einer Pentamidoverbindung zu gelangen; allein es gelang nicht, die Nitrogruppe in eine Amidogruppe umzuwandeln, indem bei allen Reductionsversuchen das Diaethenyltetramidobenzol zurückgebildet wurde. Diese Thatsache wurde durch die Stickstoffbestimmung unzweideutig festgestellt.

	Berechnet. für: $C_{10}\,H_{10}\,N_4\,(Cl\,H)_2\,Pt\,Cl_4 + H_2\,O.$	Gefunden.
N.	9,08	9,31 %.

II.

Monoaethenyltetramidobenzol.

Nach den Angaben von Biedermann und Ledoux stellten wir nun den von ihnen als Dinitroparaphenylendiamin beschriebenen Körper dar, und hofften von diesem aus zu dem Tetramidobenzol zu gelangen.

1 Theil Dinitrodiacetyl-p-Phenylendiamin wurde mit 2 Theilen alkoholischem Ammoniak in einer zugeschmolzenen Glasröhre während 2 bis 3 Stunden auf 150° C erhitzt.

Beim Oeffnen der erkalteten Röhre machte sich ein ziemlich starker Druck geltend, und aus der rothen Flüssigkeit des Rohrinhaltes hatten sich warzenförmige Krystallgebilde abgeschieden, die sich bei näherer Betrachtung aus feinen, rothen, nadelförmigen Krystallen zusammengesetzt erkennen liessen.

Biedermann und Ledoux stellten nun das Platinsalz dieses Körpers dar und glaubten, das Dinitro-p-Phenylendiamin in Händen zu haben, da in der That die gefundenen Werthe des Platinsalzes diese Annahme zuliessen.

Allein eine von mir ausgeführte Elementaranalyse ergab einen Mehrgehalt von 14 % Kohlenstoff, als die Formel: $C_6 H_2 (N O_2)_2 (N H_2)_2$ verlangt.

0,2039 gr. Substanz lieferten 0,3804 gr. Kohlensäure und 0,0845 gr. Wasser.

	Berechnet.	Gefunden.
für:	$C_6 H_2 (N O_2)_2 (N H_2)_2$	
C.	36,36	50,87 %

Diese Zahlen liessen gleich erkennen, dass der vorliegende Körper kein Dinitrophenylendiamin sein konnte, und der hohe Kohlenstoffgehalt liess eher auf einen im Molekül enthaltenen Essigsäurerest schliessen.

Wie das Dinitrodiacetyl-p-Phenylendiamin, so setzten wir auch diesen Körper einer Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure aus.

Erhitzt man die aus Alkohol umkrystallisirte Substanz mit verdünnter Schwefelsäure auf 100 °, so löst sich dieselbe vollständig auf, und es entweicht deutlich Essigsäure.

Um zu ermitteln, ob hier ein Acetylproduct vorlag, war es von Wichtigkeit, die Menge der abgespaltenen Essigsäure zu bestimmen, was durch folgenden Versuch geschah:

Eine abgewogene Menge Substanz wurde im Kolben mit einem Gemisch von 2 Vol. Schwefelsäure und 1 Vol. Wasser versetzt, die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt und dann die vorhandene Essigsäure abdestillirt. Im Destillat wurde die Säure mittelst Barythydratlösung titrirt. Angewandte Menge Substanz: 0,5020 gr.

Zur Neutralisation gebrauchte Barytlösung: 4,5 Cbcm.
1 Cbcm. Barythydrat = 0,00664 gr. Essigsäure.
4,5 Cbcm. Barythydrat = 0,02978 gr. Essigsäure.
Gefunden: 5,9 % Essigsäure.

Die Quantität der Essigsäure ist eine geringe, und würde auf eine viel zu hohe Molekulargrösse des Dinitrodiacetyl-p-Phenylendiamins schliessen lassen; es folgt hieraus, dass dieser Körper, welcher durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak entsteht, nicht einheitlicher Natur sei. —

Wird das Einschliessungsproduct mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und kurze Zeit gekocht, so kann nach dem Erkalten der schwefelsauren Lösung mittelst Ammoniak ein rother krystallinischer Körper ausgefällt werden, der dem Einschliessungsprodukte selbst sehr ähnlich sieht.

Obschon die Analysen dieser beiden Körper annähernd übereinstimmende Zahlen ergaben, so sind ihre Eigenschaften doch etwas verschieden. Das aus Alkohol umkrystallisirte Einschliessungsprodukt löst sich in Säuren und wird durch Alkalien nur unvollständig wieder abgeschieden, während die mit verdünnter Schwefelsäure gekochte Substanz durch Ammoniak in schönen Nadeln ausgefällt wird.

Es scheint, dass die geringe Beimengung eines Acetylderivates, welches beim Kochen mit Säure zerfällt, dieses verschiedene Verhalten der beiden Substanzen bedingt.

Die weitere Untersuchung dieses Körpers ergab, dass durch das Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak eine Nitrogruppe durch eine Amidogruppe ersetzt wird. —

Diesen Austausch der Nitrogruppe gegen den Ammoniakrest beim Behandeln mit alkoholischem Ammoniak hat Laubenheimer [1]) zuerst am Dinitrochlorbenzol beobachtet.

In eine Lösung von Dinitrochlorbenzol in absolutem Alkohol leitete er Ammoniak bis zur vollständigen Sättigung; nach viertägigem Stehen schied sich aus der gelb gewordenen Flüssigkeit ein Körper aus, der sich als Chlornitranilin herausstellte. Dieser Process kann durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:

$$C_6H_3Cl\begin{matrix}NO_2\\NO_2\end{matrix} + 2\,NH_3 = C_6H_3Cl\begin{matrix}NO_2\\NH_2\end{matrix} + NO_2NH_4.$$

In unserem Falle condensirt sich nun die eingetretene Amidogruppe mit der einen Acetylgruppe, während die andere Acetylgruppe abgespalten wird. Es entsteht eine Monoaethenylverbindung, und zwar, wie durch die Analysen bestätigt wurde, das

Aethenylnitrotriamidobenzol.

$$C_2H_3\begin{matrix}NH\\N\end{matrix}\!>C_6H_2.\ NH_2\ (NO_2).$$

Die Elementaranalyse gab folgende Resultate:

I. 0,2638 gr. Substanz lieferten 0,4815 gr. Kohlensäure und 0,1098 gr. Wasser.

II. 0,2011 gr. Substanz lieferten 0,3686 gr. Kohlensäure und 0,0818 gr. Wasser.

	Berechnet.	Gefunden. I.	II.
C.	50,00	49,77	49,99 %
H.	4,16	4,62	4,51 %

[1]) Berichte IX. 1826.

Ferner gaben 0,1556 gr. Substanz bei einem Barometerstande von 740 mm. und bei einer Temperatur von 20,0° C. 40,75 Cbcm. Stickstoff.

	Berechnet.	Gefunden.
N.	29,16	29,14 %

Der Körper hat basische Eigenschaften und bildet krystallinische Salze. Der Schmelzpunkt liegt bei 295° C.

Das Platindoppelsalz

fällt beim Versetzen einer Lösung des Salzsauren Salzes mit Platinchlorid in gelben Nadeln aus und ist in Wasser nur sehr wenig löslich.

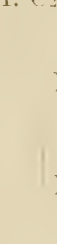
$C_8 H_8 N_4 O_2 (Cl H)_2 Pt Cl_4$.

	Berechnet.	Gefunden.
Pt.	24,68	24,80 %

Durch mehrfache Versuche hat Laubenheimer[1]) bewiesen, dass beim Behandeln mit alkoholischem Ammoniak eine Nitrogruppe nur dann durch eine Amidogruppe ersetzt wird, wenn diese Nitrogruppe zu einer zweiten in Orthostellung steht, d. h. wenn die beiden einander benachbart sind.

Es lässt sich somit durch das Eintreten der Laubenheimer'schen Reaction ein Schluss auf die Constitution des Dinitrodiacetyl-p-Phenylendiamins ziehen.

Da im Paraphenylendiamin die Stellen 1 und 4 durch die Amidogruppen besetzt sind, so müssen die Nitrogruppen die Stellen 2 und 3 einnehmen.



Constitution des Diacetyldinitro-p-Phenylendiamin.

[1]) Berichte IX. 1826.

III.

Monoaethenyltetramidobenzol.

Chlorhydrat.

$C_8 H_{10} N_4 . (Cl H)_2$

Trägt man das Aethenylnitrotriamidobenzol in ein Gemisch von Salzsäure, Zinnchlorür und metallischem Zinn ein, so reduzirt sich dieser Körper mit grosser Leichtigkeit. Durch Einleiten von Salzsäuregas in die klare Lösung des Reductionsgemisches scheidet sich das Chlorhydrat in krystallinischen Blättchen aus.

Es bildet kein Zinnchloriddoppelsalz.

Durch wiederholtes Lösen in Wasser und Ausfällen wurde das Chlorhydrat rein erhalten und das bei 130° getrocknete Salz analysirt.

I. 0,2448 gr. Substanz gaben 0,3660 gr. Kohlensäure und 0,1234 gr. Wasser.

II. 0,1905 gr. Substanz gaben 0,2840 gr. Kohlensäure und 0,0920 gr. Wasser.

	Berechnet.	Gefunden. I.	Gefunden. II.
C.	40,85	40,77	40,65 %
H.	5,10	5,64	5,36 %

Eine Chlorbestimmung von 0,1550 gr. Substanz gab 0,1878 gr. Chlorsilber.

	Berechnet.	Gefunden.
Cl.	30,21	29,92 %

Sulfat.

$C_8 H_{10} N_4 . H_2 S O_4$.

Man erhält dieses Salz durch Eindampfen des Chlorhydrates mit der berechneten Menge Schwefelsäure und

Ausfällen aus dem concentrirten Rückstande mittelst Alkohol. Es krystallisirt in farblosen Nadeln, die in Wasser leicht löslich sind.

Eine Schwefelsäurebestimmung bestätigte die angegebene Formel.

0,1382 gr. Substanz gaben 0,1224 gr. schwefelsauren Baryt.

Berechnet.		Gefunden.
$H_2 S O_4$.	37,69	37,24 %.

Diese Monoaethenylverbindung des Tetramidobenzols unterscheidet sich von der Diaethenylverbindung in mancher Hinsicht.

Erstens ist ihr das der Diaethenylbase anhaftende Wassermolekül nicht eigen, und zweitens ist sie gegen oxydirende Einflüsse weit weniger beständig.

Aus dem letzteren Grunde gelang es auch nicht, die *Base in freiem Zustande* abzuscheiden; auch ein Platindoppelsalz konnte nicht erhalten werden, indem das Platinchlorid gleich oxydirend auf das Chlorhydrat einwirkt und die Lösung braun färbt, die gleiche Färbung bewirkt ein Zusatz von Eisenchlorid.

Wie alle Orthodiamine so giebt auch das Monoaethenyltetramidobenzol mit den Chinonen der Orthoreihe Azinderivate.

Auch bei dieser Anhydrobase gelang es nicht, die Aethenylgruppe abzuspalten, und auf diese Weise zum Tetramidobenzol zu gelangen. —

IV.

Tetramidobenzol.

Der Grund, wesshalb die Darstellung eines Tetramidobenzols aus dem Dinitrodiacetyl-p-Phenylendiamin nicht gelingen wollte, liegt, wie aus den bisher mitgetheilten Untersuchungen hervorgeht, hauptsächlich in der benachbarten Constitution des Dinitrodiacetyl-p-Phenylendiamins und der daraus folgernden Thatsache, dass die beiden Nitrogruppen, welche zu einander in Orthostellung stehen, verhältnissmässig lockere Bindung besitzen.

Aus diesem Grunde wählten wir das Metaphenylendiamin, um die Untersuchungen damit fortzusetzen.

Dinitrodiacetylmetaphenylendiamin.

$C_6 H_2 (N O_2)_2 (N H. C_2 H_3 O)$.

Trägt man die dreifache Menge Essigsäureanhydrid in die geschmolzene Base des Metaphenylendiamins ein, so findet eine heftige Reaction statt, und beim Versetzen mit Wasser krystallisirt das Diacetylderivat in weissen Nadeln aus. — Da es einige Schwierigkeiten hatte, die freie Base des Metaphenylendiamins zu erhalten, so stellten wir grössere Quantitäten des Diacetylderivates aus dem salzsauren Salz des Metaphenylendiamins dar nach den Angaben von Barbaglia:

Das Chlorhydrat wird mit Essigsaurem Natron und Eisessig während 2 bis 3 Tagen am Rückflusskühler erhitzt, nach beendeter Reaction destillirt man den grössten Theil der Essigsäure ab und fällt das Diacetylmetaphenylendiamin durch Eingiessen der essigsauren Lösung in Wasser aus.

Durch Eintragen dieses Körpers in Salpetersäure hat Barbaglia schon vor mehreren Jahren ein Monomitroderivat dargestellt.

Für unsere Untersuchungen war es nun in erster Linie von Interesse ein Dinitroderivat zu erhalten.

Zu diesem Zwecke wurde das Diacetylderivat in höchst concentrirte rauchende Salpetersäure, wie sie käuflich zu haben ist, eingetragen und nachher auf Eis ausgegossen, allein das erhaltene Nitroproduct stellte sich als ein *Mono*nitrokörper heraus, und auch bei Anwendung eines Gemisches von Salpetersäure und Schwefelsäure konnte bloss *eine* Nitrogruppe eingeführt werden.

Erst das Arbeiten mit reinem Salpetersäurehydrat, welches man am besten durch Destillation eines Gemisches von 1 Theil rauchender Salpetersäure und 2 Theilen Schwefelsäure erhält, führte zu dem gewünschten Resultate.

Einige Zeit stellten wir uns das Dinitroproduct nach folgendem Verfahren dar:

1 Theil Diacetylderivat wurde in 6 Theile Salpetersäurehydrat vom Spez. Gewicht 1,533 bei 15 ° C. unter fortwährendem Umschütteln und unter Eiskühlung eingetragen. Während der Nitrirung wurde die Temperatur auf + 8 bis + 10 ° C. gehalten und nach beendetem Eintragen auf + 15 ° C. erhöht. Nach vollständiger Lösung des Diacetylderivates in Salpetersäure wurde auf Eis ausgegossen, wobei sich der Nitrokörper in gelben Flocken ausschied.

Durch Auskochen mit Alkohol wurde das stets vorhandene Mononitroderivat entfernt, und das Dinitroderivat durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Eisessig gereinigt.

Es krystallisirt in blassgelben Nadeln, die bei 228 ° schmelzen; die Analyse bestätigte die Formel:

$$C_6 H_2 (N O_2)_2 (N H. C_2 H_3 O)_2.$$

0,2115 gr. Substanz gaben 0,3338 gr. Kohlensäure und 0,0760 gr. Wasser.

	Berechnet.	Gefunden.
C.	42,55	43,04 %.
H.	3,54	3,99 %.

Nach diesem angegebenen Verfahren gearbeitet, war die Ausbeute eine verhältnissmässig geringe und konnte nicht recht befriedigen; denn erstens bildete sich stets eine nicht

unbedeutende Menge des Mononitroderivates, welches für die weiteren Processe verloren gieng, und zweitens bedurfte das Dinitroderivat, um weiter verarbeitet zu werden, einer Reinigung, die stets mit Substanzverlust verbunden war.

Die Vermuthung lag nahe, dass das in der Salpetersäure vorhandene Stickstoffdioxyd ungünstig auf den Nitrirungsprocess einwirke, und um diess zu verhüten, setzte ich dem Diacetylderivat etwas Harnstoff zu. Nach verschiedenen angestellten Versuchen erwies sich folgendes Verfahren als das vortheilhafteste;

1 Theil Diacetylderivat wird mit $^1/_5$ seines Gewichtes Harnstoff innig vermischt und allmählich in 6 Theile der durch Destillation selbst bereiteten Salpetersäure, die auf — 5 ° C. abgekühlt ist, eingetragen. Es ist rathsam, die Lösung noch 2 bis 3 Stunden in einer Kältemischung stehen zu lassen, bevor man auf Eis ausgiesst, um eine vollständige Ueberführung in Dinitroderivat zu erzielen. — Dieses Verfahren liefert eine Ausbeute von etwa 70 % der theoretischen Menge, und ausserdem ist das Produkt ein viel reineres als das nach dem ersteren Verfahren dargestellte. Um die Abspaltung der beiden Acetylgruppen zu bewirken, unterzogen wir das Dinitrodiacetylmetaphenylendiamin ebenfalls einer Behandlung mit Schwefelsäure, wie diess bei der entsprechenden Paraverbindung schon geschehen war.

Mit einem Gemisch von gleichen Theilen Schwefelsäure und Wasser wurde der Körper in einem Kolben auf dem Wasserbade auf 60—70 ° C erwärmt, wobei er sich nach einiger Zeit auflöste, ohne dass die geringste Gasentwicklung eintrat; ein Entweichen von Essigsäure konnte deutlich wahrgenommen werden. Durch Zusatz von Wasser wurde ein Körper in hellgelben Flocken ausgefällt, welcher das *Dinitro-m-Phenylendiamin* war.

Durch den directen Versuch wurde nachgewiesen, dass der entsprechende Mononitrokörper aus der schwefelsauren Lösung nicht durch Wasser sondern bloss durch Alkalien ausgefällt wird, was in der grösseren Basicitaet dieses Körpers seine Erklärung findet.

Dieses verschiedene Verhalten der Mononitro- und der Dinitroverbindung giebt ein Mittel an die Hand, das Dinitro-m-Phenylendiamin von dem eventuell vorhandenen Mononitrokörper mit grosser Leichtigkeit sicher zu trennen.

Vergleichsweise schlossen wir das Dinitrodiacetylmetaphenylendiamin ebenfalls im Rohr mit alkoholischem Ammoniak ein und erhitzten auf 150° C. Der Körper wurde aber sehr wenig verändert, und es fand höchstens eine theilweise Abspaltung der Acetylgruppen statt. Dass aber die beiden Nitrogruppen vollständig intact blieben, bewies die Thatsache, dass durch Verseifen mit Schwefelsäure Dinitro-m-Phenylendiamin gebildet wurde.

Das *Dinitro-m-Phenylendiamin* ist in den meisten Lösungsmitteln sehr schwer löslich; Alkohol vermag bloss Spuren davon zu lösen, während es in siedendem Eisessig etwas leichter löslich ist und beim Erkalten in kugeligen Aggregaten auskrystallisirt. Der Schmelzpunkt liegt gegen 300°. —

Tetramidobenzol.

Chlorhydrat.

$C_6 H_2 (N H_2)_4 . (Cl H)_4$.

Wird das Dinitro-m-Phenylendiamin in ein Gemisch von Salzsäure, Zinnchlorür und metallischem Zinn eingetragen, so löst sich dasselbe auf, und die Reduction geht unter Wärmeentwicklung vor sich. Leitet man in die reduzirte Lösung Salzsäuregas ein, so scheidet sich ein grauweisses Salz in Form kleiner Prismen aus. Das mehrmals in Wasser aufgelöste und durch Salzsäure wieder ausgefällte Salz wurde bei 100° getrocknet und der Analyse unterzogen.

Die gefundenen Zahlenwerthe stimmten auf das *Tetrachlorhydrat* des Tetramidobenzols.

0,3270 gr. Substanz lieferten 0,3046 gr. Kohlensäure und 0,1521 gr. Wasser.

	Berechnet.	Gefunden.
C.	25,35	25,40 %.
H.	4,92	4,22 %.

Bei der Stickstoffbestimmung lieferten 0,2275 gr. Substanz bei einem Barometerstand von 743 mm. und bei einer Temperatur von 20,0° C. 40,7 Cbcm. Stickstoff.

	Berechnet.	Gefunden.
N.	19,75	20,03 %.

Die Chlorbestimmungen gaben folgendes Resultat:

I. 0,3244 gr. Substanz gaben 0,6640 gr. Chlorsilber.

II. 0,2253 gr. Substanz gaben 0,4530 gr. Chlorsilber.

	Berechnet.	Gefunden.	
		I.	II.
Cl.	50,00	50,61	49,72 %.

Das Chlorhydrat ist in Wasser leicht löslich, und die wässerige Lösung färbt sich beim Stehen an der Luft schon nach kurzer Zeit rothviolett. Enthält das Chlorhydrat noch Spuren von Zinn, so ist es ziemlich beständig, während ein ganz zinnfreies Präparat auch im vollkommen trockenen Zustande dem oxydirenden Einflusse der Luft unterliegt und eine braune Färbung annimmt.

Was die *Sulfate des Tetramidobenzols* anbelangt, so ist es gelungen, drei verschiedene darzustellen nämlich: das zweisäurige, das dreisäurige und das viersäurige.

Es unterscheiden sich diese drei Sulfate nicht nur durch die analytischen Zahlen, sondern auch durch ihr Aussehen und ihre Löslichkeit in Wasser.

Viersäuriges Sulfat.

$C_6 H_2 (N H_2)_4 . 2 H_2 S O_4$.

Versetzt man eine kalte wässerige Lösung von salzsaurem Tetramidobenzol mit einem Ueberschuss von Schwefelsäure, so scheiden sich grosse Krystallblätter aus, welche von grauer Farbe sind und einen schönen Metallglanz besitzen; in Wasser sind sie ziemlich schwer löslich, unlöslich in Alkohol.

Die vorgenommene Schwefelsäurebestimmung stimmte deutlich auf ein zweisäuriges Sulfat.

0,0801 gr. Substanz gaben 0,1112 gr. schwefelsauren Baryt.

Berechnet.		Gefunden.
$H_2 S O_4$.	58,68.	58,37 %.

Versucht man dieses Sulfat aus Wasser umzukrystallisiren, so geht es in das dreisäurige, unter Umständen sogar in das zweisäurige über.

Dreisäuriges Sulfat.

$(C_6 H_2 (N H_2)_4)_2$. $3 H_2 S O_4$.

Um dieses Salz zu erhalten, versetzt man die wässerige Lösung des Chlorhydrates mit der berechneten Menge Schwefelsäure; es fällt in Form von graulichen Blättchen aus, die in Wasser etwas leichter löslich sind als das viersäurige Sulfat.

Eine Schwefelsäurebestimmung ergab folgendes Resultat:

0,3078 gr. Substanz gaben 0,3769 gr. schwefelsauren Baryt.

Berechnet.		Gefunden.
$H_2 S O_4$.	51,57	51,34 %.

Zweisäuriges Sulfat.

$C_6 H_2 (N H_2)_4$. $H_2 S O_4$.

Löst man das dreisäurige Sulfat in heissem Wasser auf, so scheidet sich beim Erkalten das zweisäurige Sulfat aus, welches zum Unterschiede von den beiden ersteren in beinahe farblosen Nadeln krystallisirt und in Wasser eine grössere Löslichkeit zeigt. Das zweisäurige Sulfat wird durch Umkrystallisiren nicht mehr verändert, und ist somit das beständigste von den drei Sulfaten.

Eine Elementaranalyse gab folgendes Resultat:

0,2865 gr. Substanz gaben 0,3257 gr. Kohlensäure und 0,1428 gr. Wasser.

Berechnet.		Gefunden.
C.	30,50	30,97 %.
H.	5,05	5,18 %.

0,2045 gr. Substanz gaben bei einem Barometerstand von 737 mm. und bei einer Temperatur von 18° C. 42,2 Cbcm. Stickstoff.

Berechnet.		Gefunden.
N.	23,72	23,62 %.

0,2376 gr. Substanz gaben 0,23376 gr. schwefelsauren Baryt.

Berechnet.		Gefunden.
$H_2 S O_4$.	41,52	41,49 %.

Nitrat.

$C_6 H_2 (N H_2)_4$. 4 $N O_3 H$.

Versetzt man die wässerige Lösung des Chlorhydrates vorsichtig mit concentrirter Salpetersäure, so scheidet sich bei einem gewissen Concentrationspunkte der wässerigen Lösung das viersäurige Nitrat in langen farblosen Nadeln aus; ist jedoch ein geringer Ueberschuss an Säure vorhanden, so geht das farblose Nitrat des Tetramidobenzols in den Salpetersauren Imidkörper über, welcher weiter unten näher beschrieben ist. In Wasser ist das Nitrat sehr schwer löslich, ganz unlöslich in Alkohol.

Die über Kalk und Schwefelsäure getrocknete Substanz gab bei der Stickstoffbestimmung folgendes Resultat:

0,1865 gr. Substanz gaben bei einem Barometerstand von 733,5 mm. und einer Temperatur von 18,6° C. 48,6 Cbcm. Stickstoff.

Berechnet.		Gefunden.
N.	29,09	29,62 %.

Ein Platindoppelsalz konnte wegen der grossen Oxydirbarkeit des Tetramidobenzols nicht erhalten werden.

Mit Pikrinsäure bildet das Tetramidobenzol ein Doppelsalz, das in gelben Nadeln krystallisirt aber sehr unbeständig ist und beim Trocknen sich sofort oxydirt. —

Wird eine wässerige Lösung von Tetramidobenzolchlorhydrat mit concentrirter Kalilauge versetzt, so krystallisiren weisse glänzende Blättchen aus, welche ohne Zweifel die *freie*

Base des Tetramidobenzols sind. Versucht man, die Krystalle durch Filtration von der Kalilauge zu trennen, so tritt sofort unter Braunfärbung Oxydation ein, indem sich ein Imidkörper bildet; eine blosse Verdünnung der stark alkalischen Lösung mit Wasser genügt schon, die Oxydation zu bewirken.

Es wollte somit nicht gelingen, die freie Base des Tetramidobenzols als solche zu isoliren, was übrigens von diesem Körper vorauszusehen war.

Wie schon oben bemerkt, so nehmen die reinen wässerigen Lösungen der Salze des Tetramidobenzols eine violette Färbung an, ein geringer Zusatz von Säure genügt jedoch schon, die violette Färbung in eine braune umzuwandeln.

Diese Färbungen beruhen auf der Bildung eines Imidkörpers, den wir einer näheren Untersuchung unterzogen haben.

Diamidodiimidobenzol.

Chlorhydrat.

$C_6 H_2 (N H_2)_2 (N H)_2 . (Cl H)_2$.

Versetzt man eine Lösung von salzsaurem Tetramidobenzol mit Eisenchlorid, so färbt sich die Lösung sofort dunkel, und der salzsaure Imidkörper fällt in kleinen dunkelbraunen Nadeln aus, die einen schwachen Metallglanz besitzen; in Wasser ist das Chlorhydrat nur sehr wenig löslich.

Die Analysen ergaben folgendes Resultat:

0,1746 gr. Substanz gaben 0,2195 gr. Kohlensäure und 0,0808 gr. Wasser.

	Berechnet.	Gefunden.
C.	34,44	34,22 %.
H.	4,79	5,14 %.

Ferner gaben:

0,1800 gr. Substanz 0,2488 gr. Chlorsilber.

	Berechnet.	Gefunden.
Cl.	33,97	34,17 %.

Nitrat.

$C_6 H_2 (N H_2)_2 (N H)_2 . 2 N O_3 H.$

Dieses Salz wird am besten folgendermassen dargestellt: Man versetzt eine Lösung von salzsaurem Tetramidobenzol mit wenig concentrirter Salpetersäure und fügt alsdann eine concentrirte Lösung von Eisenchlorid hinzu, wodurch das Nitrat ausgefällt wird. Um das überflüssige Eisenchlorid zu entfernen, ist ein längeres Auswaschen des abfiltrirten Nitrates nöthig, doch ist es rathsam, dem Wasser etwas Salpetersäure zuzusetzen, da das Nitrat sich in reinem Wasser spurenweise löst. Die Ausbeute nach diesem Verfahren kann eine quantitative genannt werden. Der Salpetersaure Imidkörper krystallisirt in kleinen grünen Nadeln, die sich in viel Wasser mit violetter Farbe lösen.

Bei der Verbrennung lieferten 0,1778 gr. Substanz 0,1810 gr. Kohlensäure und 0,0609 gr. Wasser.

	Berechnet.	Gefunden.
C.	27,48	27,76 %.
H.	3,81	3,80 %.

Die *freie Base* des *Diamidodiimidobenzols* wird erhalten, wenn man das Nitrat oder Chlorhydrat mit Kalilauge abwascht; ergiebiger und in reinerem Zustande jedoch erhält man sie direct aus dem Chlorhydrat des Tetramidobenzols durch Versetzen einer wässerigen Lösung mit Ammoniak. Es scheiden sich zuerst die farblosen glänzenden Blättchen des Tetramidobenzols aus, die sich aber schon nach kurzer Zeit färben und durch Oxydation in den Imidkörper übergehen.

Die freie Base krystallisirt in braungelben Nadeln und ist in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 230° C.

0,0926 gr. Substanz gaben bei einem Barometerstand von 739 mm. und einer Temperatur von 20,0° C. ein Volum von 34,0 Cbcm. Stickstoff.

Berechnet.		Gefunden.
N.	40,11	40,72 %

für die Formel:

$$C_6 H_2 (N H_2)_2 . (N H)_2.$$

Die Salze dieses Imidkörpers sowie die freie Base werden durch Reduction in das Tetramidobenzol zurückgeführt.

In Anbetracht der grossen Oxydirbarkeit des Tetramidobenzols hofften wir, die vier Amidogruppen durch Sauerstoffatome zu ersetzen und auf diese Weise zu Tretraoxyderivaten des Benzols zu gelangen, allein alle angestellten Oxydationsversuche führten entweder bloss zu dem eben beschriebenen Imidkörper, oder es resultirten braune unansehnliche Producte, welche auf eine weitergehende Zersetzung schliessen liessen.

V.

Aethenyltriamidobenzol.

Sowohl von dem Diacetylparaphenylendiamin als auch von der entsprechenden Metaverbindung sind vor einiger Zeit von Barbaglia [1]) Mononitroderivate dargestellt worden, doch wurden deren Reductionsproducte noch nicht näher untersucht.

Zur Darstellung von *Mononitrodiacetyl-p-Phenylendiamin* suspendirt man das Diacetylderivat in wenig Eisessig und trägt denselben allmählich in 4 Theile Salpetersäure vom Spez. Gewicht 1,48 ein.

Auf Zusatz von Wasser fällt das Mononitroderivat in gelben Flocken aus und wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol in langen Nadeln erhalten.

Zur *Reduction* trägt man den Körper in das bekannte Gemisch von Salzsäure, Zinnchlorür und metallischem Zinn ein, worin er sich mit Leichtigkeit zu einer klaren Flüssigkeit auflöst.

Aus dieser Lösung wird durch Salzsäure ein *Zinnchloriddoppelsalz* in grossen farblosen Blättern ausgefällt, und durch Eindampfen der entzinnten schwach salzsauren Lösung erhält man das *Chlorhydrat*, welches in Wasser noch weit löslicher ist als die salzsauren Aethenylbasen des Tetramidobenzols.

Das *Platindoppelsalz* krystallisirt beim Vermischen einer Lösung des Chlorhydrates mit Platinchlorid erst nach einiger Zeit in orangegelben Nadeln aus.

Die Analyse zeigte, dass eine *Monoaethenylbase* des *Triamidobenzols* vorlag, welche ein Molekül Krystallwasser enthält.

	Berechnet.	Gefunden.
für $C_8 H_9 N_3 (Cl H)_2 Pt Cl_4 + H_2 O$		
Pt.	34,02	34,18 %

[1]) Berichte 7, 1531 und 7, 1257.

Sulfat.

$C_8 H_9 N_3 . H_2 S O_4 + H_2 O$.

Zu einer kalten Lösung des Chlorhydrates setzt man Schwefelsäure und fällt das Sulfat mit Alkohol aus.

In Wasser ist es ebenfalls sehr leicht löslich, kann jedoch aus ganz verdünntem Alkohol in farblosen Nadeln erhalten werden.

Die Analysen gaben folgende Resultate:

0,1926 gr. Substanz lieferten 0,2570 gr. Kohlensäure und 0,0905 gr. Wasser.

	Berechnet.	Gefunden.
C.	36,50	36,38 %.
H.	4,94	5,22 %.

Ferner gaben 0,2307 gr. Substanz bei einem Barometerstand von 742 mm. und bei einer Temperatur von 23,0° C. 33,4 Cbcm. Stickstoff.

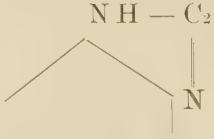
	Berechnet.	Gefunden.
N.	15,96	15,91 %.

0,3149 gr. Substanz gaben 0,2808 gr. schwefelsauren Baryt.

	Berechnet.	Gefunden.
$H_2 S O_4$.	37,26	37,46 %.

Die *freie Base* wird aus den Salzen durch Alkalien nicht abgeschieden, da sie in Wasser viel zu leicht löslich ist.

Da im Diacetylparaphenylendiamin die Stellen 1 und 4 bereits besetzt sind, so nimmt die Nitrogruppe zu einer Amidogruppe die Orthostellung ein, und die daraus abgeleitete Aethenylbase hat folgende Constitution:



NH_2

Constitution des Aethenyltriamidobenzols
durch Reduction des Mononitrodiacetyl*para*phenylendiamins.

Reduction des Nitrodiacetyl-m-Phenylendiamin.

Nach demselben Verfahren wie bei der Paraverbindung wird auch das Mononitrodiacetyl*meta*phenylendiamin dargestellt, doch ist dabei zu beachten, dass die Nitrirung der Metaverbindung energischer vor sich geht und desshalb eine Eiskühlung nothwendig macht. Nach beendetem Eintragen giesst man auf Eis, und das Mononitroderivat fällt in gelben Flocken aus, die in Alkohol und Eisessig löslich sind.

Durch *Reduction* wurde ebenfalls eine *Monoacthenylbase* des *Triamidobenzols* erhalten, deren analytische Zahlenwerthe mit der ersteren vollständig übereinstimmen.

Sulfat.

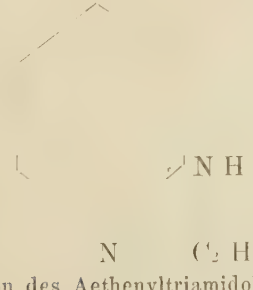
	Berechnet.	Gefunden.
für: $C_8 H_9 N_3 . H_2 S O_4 + H_2 O$		
	$H_2 S O_4$. 37,26	37,44 %

Platindoppelsalz.

	Berechnet.	Gefunden.
für: $C_8 H_9 N_3 . (Cl H)_2 . Pt Cl_4 + H_2 O$		
	Pt. 34,02	34.05 %

Auch in allen Eigenschaften stimmt diese Acthenylbase mit der ersteren überein.

Die Nitrogruppe wird in diesem Falle die noch unbesetzte Stelle 4 einnehmen und somit zu der einen Amidogruppe in die Parastellung zu der anderen in die Orthostellung treten.



Constitution des Aethenyltriamidobenzols durch Reduction des Mononitrodiacetyl*meta*phenylendiamins.

VI.

Versuche zur Darstellung eines Hexamidobenzols.

Das gewöhnliche Verfahren zur Einführung weiterer Nitrogruppen (resp. Amidogruppen) in die Aminbase, welches auf dem Nitriren des Acetylproductes beruht, konnte selbstverständlich beim Tetramidobenzol nicht in Anwendung gebracht werden; denn eine Behandlung des Tetramidobenzols mit Essigsäureanhydrid musste zu der in dem ersten Theile der Arbeit beschriebenen Diaethenylbase führen, aus welcher sich die beiden Essigsäurereste nicht mehr entfernen lassen.

Aus diesem Grunde war geboten, nicht mit dem Tetramidobenzol, sondern mit dem sehr beständigen Imidkörper weitere Versuche anzustellen, und zwar wählten wir das Nitrat als Ausgangsmaterial.

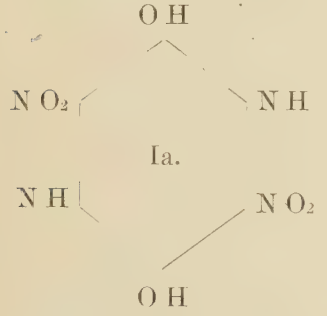
Ein Gewichtstheil Nitrat wurde in 15 Gewichtstheile conc. Schwefelsäure, deren Temperatur stets + 10 ° C. betrug, nach und nach eingetragen, wobei er sich mit rothvioletter Farbe löste, die nach einiger Zeit in eine grüngelbe umschlug. Da dieser Imidkörper wegen des lockern Zustandes sich nicht fein pulverisiren liess, so war es vortheilhaft, ihn mit einer indifferenten Substanz wie entwässertem Glaubersalz zu vermengen, um eine feinere Vertheilung beim Eintragen zu erzielen. Nach beendetem Eintragen wurde so lange stehen gelassen, bis sich das Nitrat vollständig aufgelöst hatte. Wie die Eigenschaften des Körpers und die Analyse lehrten, so waren in der That die beiden Salpetersäurereste des Nitrates in Form von Nitrogruppen in den Benzolkern eingetreten, gleichzeitig jedoch zwei Stickstoffatome durch Hydroxylgruppen oder Sauerstoffatome ersetzt worden.

Die Analyse stimmte auf die Formel:

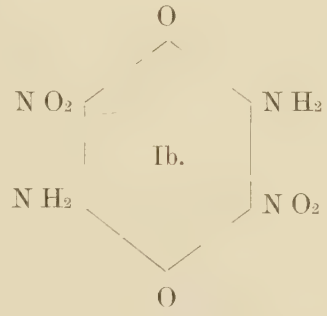
$C_6 H_4 N_4 O_6$.

	Berechnet.	Gefunden. I.	II.
C.	31,58	31,41	— %
H.	1,75	2,18	— %
N.	24,12	—	24,28 %

Es lässt sich nun allerdings schwer entscheiden, ob bei diesem Process die beiden Amidogruppen durch Hydroxyle oder die beiden Imidgruppen durch Chinonsauerstoffatome ersetzt werden, d. h. ob ein *Dinitrodiimidohydrochinon* oder ein *Dinitrodiamidochinon* entsteht; denn



Dinitrodiimidohydrochinon.



Dinitrodiamidochinon.

die Eigenschaften des Körpers wie Farbe, Löslichkeit, Basicitaet etc. werden in diesem Falle weder für den einen noch für den andern der beiden möglichen isomeren Körper entscheiden lassen, da denselben offenbar analoge Eigenschaften zukommen.

In Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform etc. ist der Körper unlöslich, und zur Reinigung kann er in kalter conc. Schwefelsäure gelöst und mit Wasser wieder ausgefällt werden.

Gegen starke Säuren verhält er sich wie eine schwache Base, indem er Salze bildet, die aber schon durch Wasser zersetzt werden. Kocht man den Körper mit mässig verdünnter Kalilauge, so löst er sich unter deutlicher Ammoniakentwicklung auf, und es scheiden sich goldgelbe schwerlösliche Kryställchen aus, welche sich durch die Untersuchung als

nitranilsaures Kali herausstellten. Trägt man den Nitrokörper in eine salzsaure Lösung von Zinnchlorür und metallischem Zinn ein, so löst er sich auf, und beim Einleiten von Salzsäuregas in die klare Lösung scheiden sich farblose Blättchen aus, die sich als das viersäurige Chlorid eines Tetramidodioxybenzols erwiesen.

	Berechnet.	Gefunden.				
für: $C_6 (N H_2)_4 (O H)_2 . 4 Cl H$.		I.	II.	III.	IV.	
C.	22,78	22,99	23,01	—	—	%.
H.	4,43	5,03	4,79	—	—	%.
N.	17,71	—	—	17,88	—	%.
Cl.	44,93	—	—	—	44,53	%.

Aus der Constitution des Nitrokörpers geht deutlich hervor, dass dieses Reductionsproduct blos das *Tetrachlorhydrat* des *Tetramidohydrochinons* sein kann.

In Wasser ist dasselbe ziemlich leicht löslich, schwer löslich in Alkohol. Versetzt man die wässerige Lösung des Chlorhydrates mit conc. Schwefelsäure, so scheidet sich ein in Wasser schwer lösliches *Sulfat* aus.

Im Uebrigen hat das Tetramidohydrochinon grosse Aehnlichkeit mit dem von R. Nietzki und Th. Benckiser beschriebenen Diamidotetroxybenzol. — Da das oben beschriebene Verfahren der Nitrirung nicht zu dem gewünschten Resultate eines Hexamidobenzols geführt hatte, so hofften wir, durch stärkeres Kühlen beim Nitriren vielleicht 6 Stickstoffatome in den Benzolkern einführen zu können.

Zu diesem Zwecke verfuhren wir folgendermassen:

Ein Gewichtstheil salpetersaurer Imidkörper des Tetramidobenzols vermengt mit der doppelten Menge von entwässertem schwefelsaurem Natron wurde in 20 Gewichtstheile concentrirter Schwefelsäure eingetragen und dabei die Temperatur auf — 5 ° C. gehalten; noch weiter durfte nicht abgekühlt werden, da sonst gar keine Reaction mehr eintrat.

Nachdem die eingetragene Substanz sich vollständig aufgelöst hatte, wurde die Lösung in eine Kältemischung gestellt und während drei Stunden bei einer Temperatur von — 10 ° C. sich selbst überlassen.

Beim langsamen Ausgiessen auf zerkleinerte Eisstücke und fortwährendem Umrühren, um jede Temperaturerhöhung zu vermeiden, schieden sich gut ausgebildete Krystallnadeln von rother Farbe aus.

Eine ausgeführte Stickstoffbestimmung ergab, dass auch dieser Körper bloss 4 Stickstoffatome im Benzolkern enthält, und die Analyse stimmte ebenfalls auf die alte Formel:

$$C_6 H_4 N_4 O_6.$$

0,1720 gr. Substanz lieferten bei einem Barometerstand von 740 mm. und bei einer Temperatur von 20,0 ° C. 36,0 Cbcm. Stickstoff.

	Berechnet.	Gefunden.
N.	24,12	23,85 %.

Schon die verschiedene Farbe dieses Nitrokörpers vor Allem aber das verschiedene Verhalten bei der Reduction nöthigt zur Annahme einer isomeren Modification des ersteren Nitrokörpers; diese Isomerie findet ihre Erklärung in den angegebenen Formeln Ia und Ib. (siehe Seite 41).

Auch dieser Nitrokörper ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln wie Alkohol, Aether, Eisessig etc. unlöslich und hat wie der andere keinen bestimmbaren Schmelzpunkt.

Löst man ihn in wenig concentrirter Schwefelsäure und fällt ihn durch Wasser wieder aus, so findet eine Umwandlung in den isomeren gelben Nitrokörper statt.

Der durch die Nitrirung in der Kälte erhaltene Körper verhält sich, wie schon angedeutet, bei der *Reduction* anders als das erstere Nitroproduct, indem er ein wohl charakterisirtes Zwischenproduct liefert.

In das gewöhnlich angewandte Reductionsgemisch einer salzsauren Lösung von Zinnchlorür und metallischem Zinn eingetragen, löste sich der Körper wie auch der erstere mit Leichtigkeit und die Reduction begann ohne anwärmen zu müssen.

Nach einiger Zeit erstarrte jedoch die Lösung plötzlich zu einem Krystallbrei von schönen rothen Nadeln.

Um dieses Zwischenproduct in reinem Zustande zu erhalten, verfährt man am besten folgendermassen:

Zunächst wird der ausgeschiedene Krystallbrei abfiltrirt und auf dem Filter mit destillirtem Wasser nachgewaschen, um alle Salzsäure zu entfernen. Erst wenn diess vollständig geschehen ist, löst sich der Körper auf und kann dann aus dem klaren Filtrate durch einen geringen Zusatz von Salzsäure in glänzenden rothen Nadeln ausgefällt werden. Diese werden abfiltrirt und mit ganz verdünnter Salzsäure abgewaschen, um ein vollständig zinnfreies Präparat zu erhalten.

In Wasser ist das Chlorhydrat ziemlich leicht löslich, wird hingegen die wässerige Lösung mit Salzsäure angesäuert, so wird schon eine ziemlich vollständige Ausfällung bedingt.

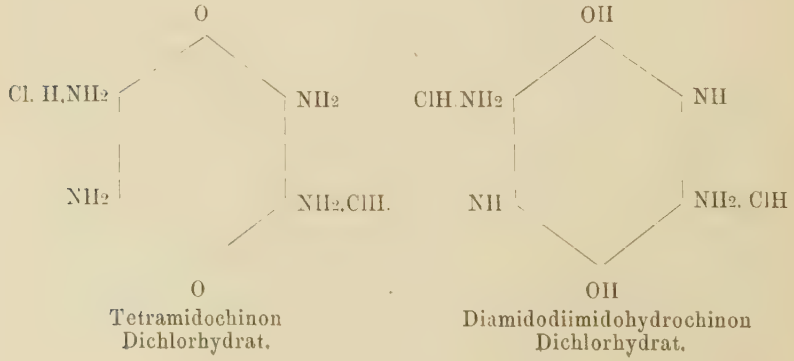
0,2394 gr. Substanz lieferten bei einem Barometerstand von 737,0 mm. und einer Temperatur von 20 ° C. 48,7 Cbcm. Stickstoff.

	Berechnet. für: $C_6 H_8 (Cl H)_2 N_4 O_2$	Gefunden.
N.	23,23	23,08 %.

I. 0,2440 gr. Substanz gaben 0,2960 gr. Chlorsilber.
II. 0,2640 gr. Substanz gaben 0,3160 gr. Chlorsilber.

	Berechnet.	Gefunden. I.	Gefunden. II.
Cl.	29,46	29,79	29,59 %.

Es ist klar, dass auch die Formel dieses Reductionsproductes zwei isomere Modificationen zulässt: der Körper ist entweder das *Dichlorhydrat* des *Tetramidochinons* oder das *Dichlorhydrat* des *Diamidodiimidohydrochinons.*



Tetramidochinon Dichlorhydrat.

Diamidodiimidohydrochinon Dichlorhydrat.

Auch in diesem Falle vermag man unter Berücksichtigung der Eigenschaften des Körpers keinen Entscheid zu fällen.

Die intensive Rothfärbung kann sowohl durch die beiden Chinonsauerstoffatome als auch durch die Imidgruppen bedingt sein. Ferner lässt das Vorhandensein von bloss zwei Salzsäuremolekülen in diesem Falle nicht auch auf das Vorhandensein von bloss zwei Amidogruppen schliessen; denn der acidificirende Einfluss der beiden Chinonsauerstoffatome würde dieses vollständig erklären.

Gegen Reductionsmittel ist dieser Körper verhältnissmässig sehr beständig; bloss durch längeres Erwärmen mit einer salzsauren Zinnchlorürlösung mit metallischem Zinn und Zink gelingt es, den Körper in das Tetrachlorhydrat des oben beschriebenen Tetramidohydrochinon überzuführen.

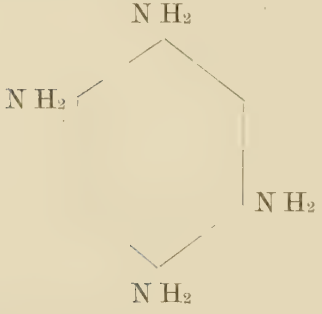
VII.

Theoretische Schlussbetrachtungen.

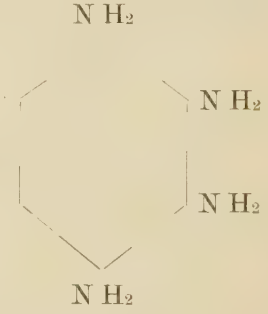
Ermittlung der Constitution des Tetramidobenzols.

Von dem Tetramidobenzol sind drei isomere Modificationen möglich:

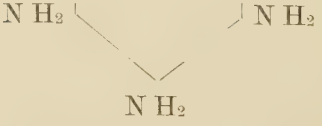
die *symmetrische*, die *benachbarte*, die *unsymmetrische*.



Symmetrisches Tetramidobenzol.



Benachbartes Tetramidobenzol.



Unsymmetrisches Tetramidobenzol.

Sowohl aus dem Paraphenylendiamin wie aus dem Metaphenylendiamin wäre die Bildung aller drei Modificationen denkbar; die Entstehung einer Diaethenylbase aus dem Paraphenylendiamin schliesst jedoch die unsymmetrische Constitution

für dieselbe aus. Es war nun zunächst nöthig zu untersuchen, ob das Dinitrodiacetyl-m-Phenylendiamin bei der Reduction eine Diaethenylbase oder eine Monoaethenylbase liefert.

Entstand eine Diaethenylverbindung, so war die unsymmetrische Constitution ausgeschlossen; denn nach Ladenburg kann die Aethenylgruppe bloss zwei Stickstoffatome, welche zu einander in Orthostellung stehen, binden. — Bildete sich hingegen eine Monoaethenylverbindung, so liess diese auf die unsymmetrische Constitution schliessen.

Die Reduction des *Dinitrodiacetyl-m-Phenylendiamins* verlief in ganz derselben Weise wie bei der entsprechenden Verbindung des *Paraphenylendiamins*.

Aus der klaren Lösung des Reductionsgemisches wurde durch Einleiten von Salzsäuregas ein *Zinnchloriddoppelsalz* in Form von farblosen Nadeln ausgefällt.

Eine Analyse des Platindoppelsalzes liess gleich erkennen, dass eine *Diaethenylbase des Tetramidobenzols* vorlag, welche jedoch *kein* Wassermolekül enthält.

Sulfat.

$C_{10}\,H_{10}\,N_4.\,H_2\,S\,O_4$.

Das Sulfat wird erhalten, wenn man eine concentrirte wässerige Lösung des Chlorhydrates mit Schwefelsäure versetzt und mit Alkohol ausfällt. In Wasser ist es leicht löslich, unlöslich hingegen in Alkohol.

Das Salz wurde bei 140° getrocknet und analysirt.

I. 0,1655 gr. Substanz lieferten 0,2526 gr. Kohlensäure und 0,0662 gr. Wasser.

II. 0,2417 gr. Substanz lieferten 0,3725 gr. Kohlensäure und 0,0950 gr. Wasser.

	Berechnet.	Gefunden.	
	für $C_{10}\,H_{10}\,N_4\,H_2\,S\,O_4$	I.	II.
C.	42,25	41,62	42,03 %
H.	4,22	4,44	4,32 %

Bei der Stickstoffbestimmung lieferten 0,2040 gr. Substanz bei einem Barometerstand von 754 mm. und einer Temperatur von 15 ° C. 34,4 Cbcm. Stickstoff.

	Berechnet.	Gefunden.
N.	19,71	19,59 °/₀.

Die Schwefelsäurebestimmungen gaben folgendes Resultat:

I. 0,2148 gr. Substanz gaben 0,1782 gr. schwefelsauren Baryt.

II. 0,1920 gr. Substanz gaben 0,1570 gr. schwefelsauren Baryt.

	Berechnet.	Gefunden.	
		I.	II.
$H_2 S O_4$.	34,50	34,88	34,40 °/₀.

Das *Platindoppelsalz* erhält man beim Versetzen einer wässerigen Lösung des Chlorhydrates mit Platinchlorid in schönen gelben Nadeln, die beim Trocknen orangeroth werden, was beim Platindoppelsalz der anderen Diaethenylbase nicht der Fall ist.

Das bei 130 ° getrocknete und analysirte Salz hat die Zusammensetzung:

$$C_{10} H_{10} N_4 (Cl H)_2 Pt Cl_4.$$

	Berechnet.	Gefunden.
Pt.	32,55	32,54 °/₀.

Die *freie Base* wird aus den Salzen durch Zusatz von Ammoniak in farblosen Nadeln ausgeschieden; der Schmelzpunkt liegt oberhalb 300 ° und ist somit von dem der anderen Diaethenylbase, welche bei 210 ° schmilzt, sehr verschieden.

Diese grosse Differenz der Schmelzpunkte der beiden Basen, sowie die Thatsache, dass das erstere Diaethenyltetramidobenzol, welches das Paraphenylendiamin zur Grundsubstanz hat, ein Wassermolekül enthält, während das aus der Metaverbindung dargestellte wasserfrei ist, sind genügende Beweise dafür, dass diese beiden Diaethenylbasen *nicht* identisch sind.

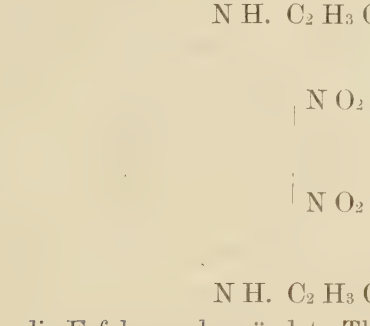
Nachdem durch die Darstellung dieser Diaethenylbase erstens die Möglichkeit der unsymmetrischen Modification ausgeschlossen und zweitens der Beweis für die Verschiedenheit der Constitution der beiden Diaethenylbasen geliefert war, blieb nun bloss noch übrig festzustellen, welchem der beiden

Dinitrophenylendiamine die benachbarte und welchem die symmetrische Constitution zukomme.

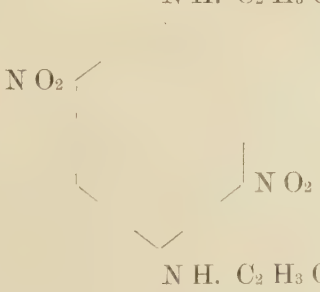
Wie schon in dem ersten Abschnitt der Arbeit bemerkt, so spricht die Umwandlung der einen Nitrogruppe in die Amidogruppe beim Behandeln des Dinitrodiacetyl-p-Phenylendiamins mit alkoholischem Ammoniak für die *benachbarte Constitution* dieses Körpers; denn nach Laubenheimer wird eine Nitrogruppe bloss dann durch eine Amidogruppe ersetzt, wenn sie zu einer zweiten in Orthostellung steht.

Da nun die Stellen 1 und 4 im Paraphenylendiamin besetzt sind, so werden die Nitrogruppen die Stellen 2 und 3 einnehmen müssen.

Das Dinitrodiacetyl*para*phenylendiamin wird somit folgendermassen constituirt sein:



Die durch die Erfahrung begründete Thatsache, dass eine Nitrogruppe zu einer vorhandenen Amidogruppe die Parastellung einnimmt, so lange diese noch unbesetzt ist, lässt auf die *symmetrische Constitution* des Dinitrodiacetyl*meta*phenylendiamins schliessen:

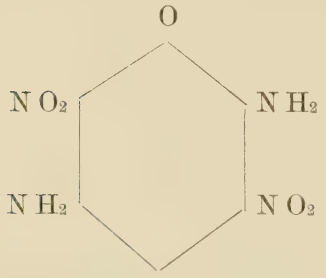


Es ist somit der Beweis geliefert, dass das aus dem Dinitro-m-Phenylendiamin erhaltene *Tetramidobenzol* die *symmetrische Constitution* besitzt.

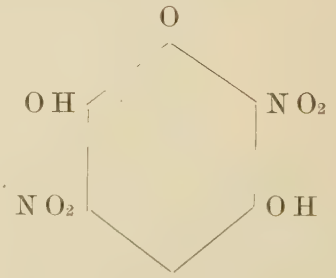
Dieser Beweis wird noch durch eine weitere Thatsache bekräftigend unterstützt.

Bei der Beschreibung des vermuthlichen Dinitrodiamidochinons ist bereits erwähnt worden, dass dieser Körper beim Erwärmen mit verdünnter Kalilauge nitranilsaures Kali liefert, indem die beiden Amidogruppen als Ammoniak austreten und durch Hydroxyle ersetzt werden. — Durch Nietzki und Hantsch ist nun aber die Parastellung der beiden Nitrogruppen in der Nitranilsäure sicher nachgewiesen worden; hieraus folgt, dass das dargestellte Tetramidobenzol symmetrische Constitution haben muss.

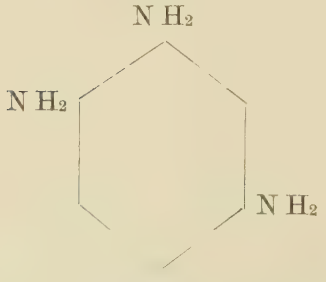
Um den Zusammenhang zwischen dem vermuthlichen Dinitrodiamidochinon und der Nitranilsäure mit dem Tetramidobenzol und seinem Imidkörper besser überblicken zu können, mögen folgende Formeln hier Platz finden:



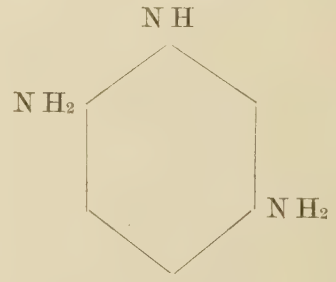
Dinitrodiamidochinon.



Nitranilsäure.



Symmetrisches Tetramidobenzol.



Diamidiimidobenzol.

Aus der symmetrischen Constitution des Tetramidobenzols geht deutlich hervor, dass sich dasselbe einerseits wie ein Paradiamin und andererseits wie ein Orthodiamin verhalten muss.

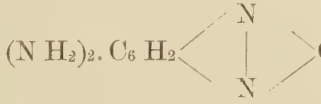
Nach Art der letzteren bildet denn auch das Tetramidobenzol eine Reihe von Azinderivaten.

Da vier Amidogruppen im Benzolkern vorhanden sind, von welchen je zwei in Orthostellung stehen, so hätte man erwarten können, dass stets zwei Chinonreste eingreifen würden unter Bildung von Doppel-Azinen; es zeigte sich jedoch, dass in der Regel bloss ein Chinonrest eingreift, und folglich zwei Amidogruppen intact bleiben. Die Frage, ob sich unter gewissen Bedingungen nicht auch Doppel-Azine bilden, ist von anderer Seite in Angriff genommen worden.

Azin des Tetramidobenzols mit Phenanthrenchinon.

Eine Lösung von Phenanthrenchinon in Eisessig wird mit einer Lösung des salzsauren Tetramidobenzols vermischt. Der Azinkörper fällt in orangegelben Nadeln aus, die in Eisessig wenig löslich sind, in den meisten anderen Lösungsmitteln vollständig unlöslich.

Durch die Elementaranalyse wurde nachgewiesen, dass bloss ein Chinonrest in Reaction trat, so dass dem Körper folgende Constitution zukommt:



0,1723 gr. Substanz gaben 0,4900 gr. Kohlensäure und 0,0706 gr. Wasser.

	Berechnet.	Gefunden.
C.	77,41	77,55 %.
H.	4,51	4,55 %.

Der Körper hat schwach basische Eigenschaften. In Schwefelsäure löst er sich mit grünblauer Farbe, die beim Verdünnen durch Violett in Roth übergeht. —

Zusammenstellung der Resultate.

1. Diacetyl*para*phenylendiamin liefert durch Nitrirung mit conc. rauchender Salpetersäure ein Dinitroderivat, dessen Acetylgruppen durch Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure nicht abgespalten werden.
2. Durch Reduction des Dinitrodiacetyl*para*phenylendiamins in salzsaurer Zinnchlorürlösung mit metallischem Zinn gelangt man zu einer Diaethenylbase des Tetramidobenzols, welche gegen oxydirende Einflüsse sehr beständig ist. Eine Abspaltung der Aethenylgruppen durch Behandeln mit conc. Säuren gelingt nicht.
3. Durch Eintragen der Diaethenylbase des Tetramidobenzols in conc. Salpetersäure wird ein Mononitroderivat $C_{10}\,H_9\,(N\,O_2)\,N_4 + {}^1/_2\,H_2\,O$ erhalten, welches durch Reduktion in die Tetramidoverbindung zurückgeführt wird und keine Pentamidoverbindung bildet.
4. Beim Erhitzen des Dinitrodiacetylparaphenylendiamins mit alkoholischem Ammoniak auf 150 ° C. tritt die Laubenheimer'sche Reaction ein (Umwandlung einer Nitrogruppe, die zu einer zweiten Nitrogruppe in Orthostellung steht, durch eine Amidogruppe), und es resultirt ein Monoaethenylnitrotriamidobenzol.

$$C_2\,H_3\!<\!\begin{matrix}N\,H\\N\end{matrix}\!>\!C_6\,H_2.\quad N\,H_2\;(N\,O_2).$$

5. Durch Reduction des Aethenylnitrotriamidobenzols erhält man das Monoaethenyltetramidobenzol $C_8\,H_{10}\,N_4$.

$$(C_2\,H_3\!<\!\begin{matrix}N\,H\\N\end{matrix}\!>\!C_6\,H_2\;(N\,H_2)_2).$$

Diese Base ist viel weniger beständig wie die Diaethenylbase; eine Abspaltung der Aethenylgruppe gelingt auch in diesem Falle nicht.

6. Diacetyl*meta*phenylendiamin geht beim Eintragen in reines Salpetersäurehydrat in ein Dinitroderivat $C_6 H_2 (N O_2)_2 (N H C_2 H_3 O)_2$ über.
7. Durch gelindes Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure gelingt die Abspaltung der Acetylgruppen, und es entsteht Dinitrometaphenylendiamin $C_6 H_2 (N O_2)_2 (N H_2)_2$.
8. Dieser Körper giebt durch Reduction das symmetrische Tetramidobenzol. $C_6 H_2 (N H_2)_4$. Die Salze sind verhältnissmässig beständig, während die freie Base nicht im trockenen Zustande isolirt werden kann.
9. Durch Oxydation des Tetramidobenzols mit Eisenchlorid und Salpetersäure entsteht ein Imidkörper — das Diamidodiimidobenzol — $C_6 H_2 (N H.)_2 (N H_2)_2$. Die Salze sowie die Base sind sehr beständige Körper. Weitere Oxydation gelingt nicht ohne Zersetzung.

10. Diacetyl*para*phenylendiamin giebt bei gelinder Nitrirung ein Mononitroderivat $C_6 H_3 (N O_2) (N H. C_2 H_3 O)_2$, welches durch die Reduction ein Aethenyltriamidobenzol liefert

$$C_2 H_3 \begin{cases} N \\ N H \end{cases} > C_6 H_3. (N H_2).$$

11. Die entsprechende Metaverbindung verhält sich analog.

12. Beim Eintragen des salpetersauren Diamidodiimidobenzols in conc. Schwefelsäure von + 10 ° C. treten zwei Nitrogruppen in den Benzolkern ein, gleichzeitig werden jedoch zwei Amidogruppen oder Imidgruppen durch Hydroxyle resp. Sauerstoffatome ersetzt.

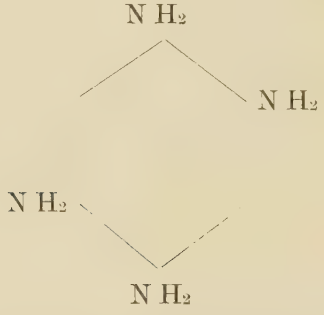
13. Durch Nitrirung in der Kälte entsteht ein isomerer Nitrokörper.

    Diese Isomerie erklärt sich durch die vermuthliche Bildung von Dinitrodiimidohydrochinon: $C_6 (N H)_2 (N O_2)_2 . (O H)_2$ und von Dinitrodiamidochinon:

    $$C_6 (N H_2)_2 (N O_2)_2 . O_2.$$

14. Der sub. 12 erwähnte Körper geht durch Reduction in Tetramidohydrochinon über, während der isomere Nitrokörper ein Zwischenproduct liefert, ein Diamidodiimidohydrochinon: $C_6 (N H_2)_2 (N H)_2 . (O H)_2$ oder ein Tetramidochinon: $C_6 (N H_2)_4 . O_2$.

15. Das aus dem Dinitrometaphenylendiamin dargestellte Tetramidobenzol hat die *symmetrische* Constitution.



16. Nach Art der Orthodiamine bildet das Tetramidobenzol mit Orthochinonen Azine; es gelang bloss die Darstellung der *einfachen* Azine.